

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

NEC-5110 (5)

(11)Publication number : 2002-329718

(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/312

H01L 21/768

(21)Application number : 2002-104883

(71)Applicant : ASM JAPAN KK

(22)Date of filing : 08.04.2002

(72)Inventor : MATSUKI NOBUO
RI ZAISHIYOKU
MORISADA YOSHINORI
TAKAHASHI SATOSHI

(30)Priority

Priority number : 2001 827616

Priority date : 06.04.2001

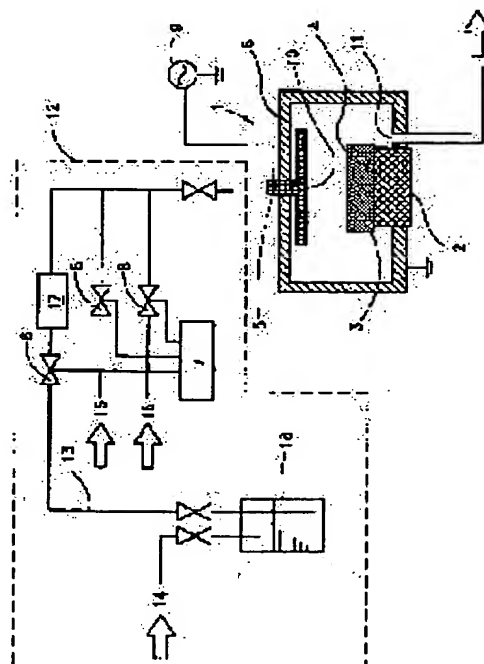
Priority country : US

(54) SILOXANE POLYMER FILM ON SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a siloxane polymer insulation film with high reliability and low dielectric constant.

SOLUTION: The siloxane polymer insulation film has a dielectric constant of 3.1 or below and a repetitive structural unit of $-\text{SiR}_2\text{O}-$ having a carbon atomic percentage of 20% or below. Also the siloxane polymer has large heat resistance and a large humidity resistance. To form the siloxane polymer, first, a silicon-based hydrocarbon compound whose expression is shown by the formula $\text{Si}_a\text{O}_a-1\text{R}_2\text{a}-\beta+2(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_\beta$ (where a is an integer of 1-3, β equal 2, n is an integer of 1-3, and R is C1-6 carbon hydride combined with Si) is directly vaporized, and then the vaporized compound is introduced into a reactive chamber of a plasma CVD device with an oxidant. The staying time of the source gas is made to increase by reducing the total flow rate of the reactive gas, and the porous siloxane polymer film with a low dielectric constant is formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-329718

(P2002-329718A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) IntCl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

H 0 1 L 21/312

H 0 1 L 21/312

C 5 F 0 3 3

21/768

21/90

N 5 F 0 5 8

P

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-104883 (P2002-104883)

(22) 出願日 平成14年4月8日 (2002. 4. 8)

(31) 優先権主張番号 8 2 7 6 1 6

(32) 優先日 平成13年4月6日 (2001. 4. 6)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 000227973

日本エー・エス・エム株式会社

東京都多摩市永山6丁目23番1

(72) 発明者 松木 信雄

東京都多摩市永山6丁目23番1 日本エー・エス・エム株式会社内

(72) 発明者 李 在植

東京都多摩市永山6丁目23番1 日本エー・エス・エム株式会社内

(74) 代理人 100069899

弁理士 竹内 澄夫 (外1名)

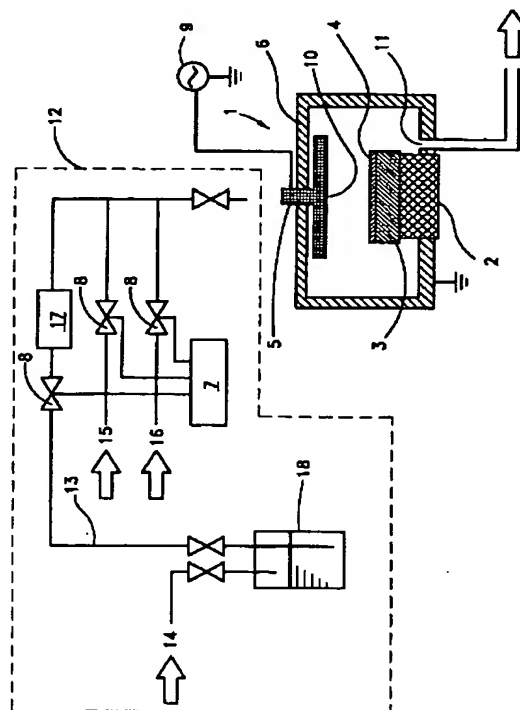
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体基板上のシロキサン重合体膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 信頼性が高い低誘電率のシロキサン重合体絶縁膜を製造する。

【解決手段】 シロキサン重合体絶縁膜は3.1若しくはそれ以下の誘電率を有し、20%若しくはそれ以下のC原子濃度を有する-SiR₂O-繰り返し構造単位を有する。シロキサン重合体はまた高い耐熱性及び高い耐湿性を有する。シロキサン重合体は、化学式Si_αO_{α-1}R_{2α-β+2}(O_{C_nH_{2n+1}})_β (ここでαは1~3の整数、βは2、nは1~3の整数及びRはSiに結合するC₁₋₆炭化水素である) のシリコン系炭化水素化合物を直接気化し、その後気化した化合物を酸化剤とともにプラズマCVD装置の反応チャンバへ導入することによって形成される。ソースガスの滞留時間は反応ガスの総流量を減少させることによって延長され、それによって低誘電率を有する多孔質構造のシロキサン重合体膜が形成される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】プラズマ処理によって半導体基板上にシロキサン重合体絶縁膜を形成するための方法であって、シロキサン重合体用の材料ガスを製造するべくシリコン系炭化水素化合物を気化する工程であって、前記シリコン系炭化水素は化学式 $\text{Si}_{\alpha}\text{O}_{\alpha-1}\text{R}_{2\alpha-\beta+2}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_{\beta}$ (ここで α は 1~3 の整数、 β は 2、 n は 1~3 の整数及び R は Si に結合する C_{1-6} 炭化水素である) を有するところの工程と、

半導体基板が配置されたプラズマ CVD 処理用反応チャンバ内に材料ガスを導入する工程と、

不活性ガス及び酸化ガスから成る添加ガスを導入する工程であって、前記酸化ガスは材料ガスより少ない量で使用されるところの工程と、

反応チャンバ内でプラズマ重合反応を起こすことによって半導体基板上に $-\text{SiR}_2\text{O}-$ 繰り返し構造単位を有するシロキサン重合体膜を形成する工程と、から成る方法。

【請求項 2】請求項 1 に記載の方法であって、添加ガスは、シロキサン重合体膜の C 原子濃度を多くとも 20% にするのに有効な量の酸化ガスから成る、ところの方法。

【請求項 3】請求項 1 に記載の方法であって、プラズマ重合反応は、 $100\text{msec} \leq \text{Rt}$ となるように反応チャンバ内の反応ガスの滞留時間 Rt を延長するよう反応ガスの流量を制御しながら起こされ、Rt は、

$$\text{Rt}[\text{s}] = 9.42 \times 10^7 (\text{Pr} \cdot \text{Ts} / \text{Ps} \cdot \text{Tr}) r_w^2 d / F$$

ここで、

Pr: 反応チャンバ圧力 (Pa)

Ps: 標準大気圧 (Pa)

Tr: 反応ガスの平均温度 (K)

Ts: 標準温度 (K)

r_w : シリコン基板の半径 (m)

d: シリコン基板と上部電極との距離 (m)

F: 反応ガスの総流量 (sccm)

と定義されるところの方法。

【請求項 4】請求項 1 に記載の方法であって、滞留時間は誘電率を滞留時間に相関させることによって決定される、ところの方法。

【請求項 5】請求項 1 に記載の方法であって、添加ガスは少なくともアルゴン (Ar) 若しくはヘリウム (He) のいずれかから成る、ところの方法。

【請求項 6】請求項 1 に記載の方法であって、反応ガスの流量はシロキサン重合体膜の比誘電率を 3.10 以下にするよう制御される、ところの方法。

【請求項 7】請求項 1 に記載の方法であって、Rt は少なくとも 165msec である、ところの方法。

【請求項 8】請求項 1 に記載の方法であって、シリコン系炭化水素内に存在するアルコキシは 1 から 3 個の炭素原子を有する、ところの方法。

【請求項 9】請求項 1 に記載の方法であって、シリコン系炭化水素化合物内に存在する炭化水素は 1 から 6 個の

2

炭素原子 ($n=1\sim 6$) を有する、ところの方法。

【請求項 10】請求項 1 に記載の方法であって、シリコン系炭化水素化合物は 1 から 3 個のシリコン原子を有する、ところの方法。

【請求項 11】請求項 1 に記載の方法であって、シリコン系炭化水素化合物は 1 若しくは 2 個のシリコン原子 ($\alpha=1$ 若しくは 2) を有する、ところの方法。

【請求項 12】請求項 1 の方法によって半導体基板上に形成されるシロキサン重合体絶縁膜であって、3.1 若しくはそれ以下の誘電率を有し、 $-\text{SiR}_2\text{O}-$ 繰り返し構造単位を有し、及び化学式 $\text{Si}_{\alpha}\text{O}_{\alpha-1}\text{R}_{2\alpha-\beta+2}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_{\beta}$ (ここで α は 1~3 の整数、 β は 2、 n は 1~3 の整数及び R は Si に結合する C_{1-6} 炭化水素である) を有するシリコン系炭化水素からプラズマ重合反応によって形成される 20% 若しくはそれ以下の C 原子濃度を有するシロキサン重合体絶縁膜。

【請求項 13】請求項 12 に記載のシロキサン重合体絶縁膜であって、2.7 若しくはそれ以下の誘電率を有する、ところのシロキサン重合体絶縁膜。

【請求項 14】請求項 12 に記載のシロキサン重合体絶縁膜であって、繰り返し構造単位内の前記 R は C_1 炭化水素である、ところのシロキサン重合体絶縁膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、概して半導体技術に関し、特に半導体基板上のシロキサン重合体絶縁膜及びプラズマ CVD (化学気相成長) 装置を用いて該膜を形成するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の半導体装置の高集積化への要求の高まりから、多層配線技術が注目されている。この多層配線構造において素子の高速動作のネックになるのが、配線間の容量である。この配線間容量を低減するためには、絶縁膜の誘電率 (比誘電率) を下げる必要がある。そこで低誘電率の絶縁膜材料の開発が行われてきた。

【0003】従来のシリコン酸化膜 SiO_x は、 SiH_4 または $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ などのシリコン材料ガスに酸化剤として酸素 O_2 または酸化窒素 N_2O を添加し、熱及びプラズマエネルギーによって製造するものである。その比誘電率は 4.0 程度である。

【0004】これに対して、材料ガスとして $\text{C}_x\text{F}_y\text{H}_z$ を用いてプラズマ CVD 法によりフッ素化アモルファス・カーボン膜を製造する試みが為された。その比誘電率 ϵ は 2.0~2.4 と低い。

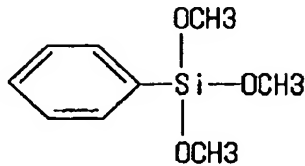
【0005】また、安定性の高い Si-O 結合の性質を利用して、膜の誘電率を下げる試みが為された。シリコン系有機膜はプラズマ CVD 法によって低圧下 (1 Torr) で材料ガスから製造される。該材料ガスは、ベンゼンとシリコンの化合物である P-TMOS (フィニルトリメトキシシラン) (化学式 1) をバブリング法によって気化させて作

3

られる。この絶縁膜は、比誘電率 $\epsilon=3.1$ の低誘電率を達成した。

【0006】

【化1】



さらに、他の方法は膜中に作られた多孔質構造を利用する。絶縁膜は無機SOG材料を用いてスピンコート法によって製造される。この絶縁膜の比誘電率 ϵ は2.3である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記各アプローチには以下に説明するようなさまざまな欠点が存在する。

【0008】まず、フッ素化アモルファスカーボン膜は、耐熱性が低く(370℃)、シリコン系材料との密着性が悪く、膜の機械的強度も低いという欠点を有する。耐熱性が低いと、400℃以上の高温プロセスにおいて絶縁膜が破損する危険性がある。また、密着性が悪いと膜が剥がれる危険性がある。さらに、膜の機械的強度が低下すると配線材料が破損する危険性もある。

【0009】P-TMOS分子を使って重合されるオリゴマーは、P-TMOS分子がO-CH₃の結合を3つ持つため気相中でシロキサン構造のような線状構造を形成しない。線状構造を有しないオリゴマーはシリコン基板上に多孔質構造を形成することができず、堆積する膜の密度が減少されない。その結果、膜の誘電率は所望の程度まで減少されない。

【0010】ここでバブリング方式とは、液体材料中にアルゴンガスなどのキャリアガスを通すことによって得られる液体材料の蒸気をキャリアガスとともに反応チャンバ内に導入する方法である。この方法は一般に材料ガスの流量を確保するために大量のキャリアガスが必要になる。その結果、反応チャンバ内に材料ガスが滞留する時間が短くなり、気相中で十分に重合反応が生じなくなる。

【0011】さらに、スピンコート法によるSOG絶縁膜は、基板上への材料の塗布むらの問題及びコーティング処理後のキュア装置に費やされる装置コストの問題を有する。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明のひとつの態様にしたがって、高品質なシロキサン重合体は、化学式 $\text{Si}_{\alpha}\text{O}_{\alpha-1}\text{R}_{2\alpha-\beta+2}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_{\beta}$ (ここで α は1~3の整数、 β は2、 n は1~3の整数及びRはSiに結合するC₁₋₆炭化水素である)のシリコン系炭化水素化合物を気化し、その

4

後酸化剤とともに気化された化合物をプラズマCVD装置の反応チャンバへ導入することによって形成される。ソースガスの滞留時間は、反応ガスの総流量を減少させることによって延長され、そうして低誘電率を伴う多孔質構造を有するシロキサン重合体膜が形成される。

【0013】上記において、もし添加ガスが酸化剤を含まずHe、H₂、CH₄などのようなガスを含めば、 $k=2.6\sim 3.1$ の低誘電率を有する低誘電率膜が得られる。特に材料ガスの化合物が2つのアルコキシル基を有する場合に添加ガスへ酸化剤が添加されると、膜形成速度を加速することにより生産性を向上させることによって低コストで $k<3.1$ の誘電率を有する低誘電率(低- k)膜を形成することが可能になる。さらに上記において、酸化剤の流量を制御することによって、酸化膜を形成することなく膜内の酸素濃度が増加し、驚くほど誘電率が低下し、さらに成膜速度が非常に増加する。上記効果は、(i)反応ガスの流量が減少され、(ii)材料ガスが2つのアルコキシル基を有し、かつ(iii)酸化ガスが添加ガスに添加される場合に顕著に現れる。生成されたシロキサン重合体膜は3.1若しくはそれ以下の誘電率を有し、また20%若しくはそれ以下のC原子濃度を有する-SiR₂O-繰り返し構造単位を有する(すなわち、化合物は主に若しくは選択的に炭化水素と酸素との結合において分解される)。C原子濃度が低い場合、エッチングレジスト(感光樹脂)に関する選択性が改良される。付加的に、シロキサン重合体は半導体基板上で高い耐熱性及び高い耐湿性を有する。さらに、この技術は膜の誘電率をほぼ2.4に低下させることができるので、応用可能なデバイスの態様が広がる。さらにまた、本発明によれば、デバイス製造コストが減少され、また生産率が非常に向上する。

【0014】本発明及び従来技術に対する利点を要約するために、本発明のある目的及び利点が上述された。もちろん、すべてのそのような目的若しくは利点が発明の特定の実施例にしたがって必ずしも達成されないことは理解されるべきである。したがって、例えば当業者は、ここに教示され若しくは示唆されるような他の目的若しくは利点を必ずしも達成することなく、ここに教示されるようなひとつの利点若しくはいくつかの利点を達成し若しくは最適化する方法で発明が実施され若しくは実行され得ることを知る。

【0015】本発明のさらなる態様、特徴及び利点は以下の好適実施例の詳細な説明によって明らかとなる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施例はプラズマ処理によって半導体基板上にシロキサン重合体絶縁膜を形成するための方法であって、当該方法は、(i)シロキサン重合体用の材料ガスを生成するべくシリコン系炭化水素化合物を気化させる工程であって、前記シリコン系炭化水素は化学式 $\text{Si}_{\alpha}\text{O}_{\alpha-1}\text{R}_{2\alpha-\beta+2}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_{\beta}$ (ここで α は1~3の整数、 β は2、 n は1~3の整数及びRはSi

に結合するC₁₋₆炭化水素である)を有するところの工程と、(ii)半導体基板が配置されるプラズマCVD処理用反応チャンバ内に材料ガスを導入する工程と、(iii)不活性ガス及び酸化ガスから成る添加ガスを導入する工程であって、前記酸化ガスは材料ガスより少ない流量で使用されるところの工程と、(iv)反応チャンバ内でプラズマ重合反応を活性化させることによって半導体基板上に-SiR₂O-の繰り返し構造単位を有するシロキサン重合体膜を形成する工程と、から成る。

【0017】上記において、添加ガスが有効量(例えば、sccm測定で材料ガスの20~80%、好適には材料ガスの40~60%)の酸化ガスから成る場合、シロキサン重合体膜のC原子濃度はわずか20%にされる。低いC原子濃度は以下に説明するようなエッチング処理には非常に有効である。

【0018】低C濃度及びエッチング処理
デバイスの配線構造の製造プロセスは以下の工程から成る。低-k膜のような絶縁膜がウエハ上に形成され、感光樹脂(エッチングレジスト)が絶縁膜上に形成され、写

真増感リソグラフィー技術を使って必要な部分のレジストを除去することによってレジストパターンがウエハ上に形成される。この後、イオン化したCF₄、アルゴンガスなどのイオンを上方からウエハに垂直に放射することによって、レジストによって覆われていない部分に形成された絶縁膜が除去され、Cuを埋め込むための配線形状が形成される。このエッチング処理において、レジストもまた同時にエッチングされる。このため、もしレジストのエッチング耐性が弱いと、保存されるべき絶縁膜を保護するのに厚いレジストが要求される。さらに、デバイスノードを減少するために、パターンとして保存されるべきレジストの幅は短くなり、パターンの幅に対するレジストの高さの比率が増加する。これにより配線処理が困難となり、低-k膜のエッチング速度をレジストのエッチング速度まで改善すること及びエッチング選択性を改善することが要求される。

【0019】

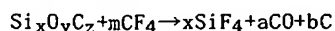
【表1】

膜タイプ	膜内構造	エッチングガス	解離ガス	反応
レジスト CHx	C	CF ₄	CF ₄	I
		O ₂	CO or CO ₂	II
低-k SiOCH	Si-O	CF ₄	SiF ₄ , CO ₂ , CO	III
	C	CF ₄	CF ₄	IV
		O (膜中に含まれる)	CO, CO ₂	V
		O ₂	CO, CO ₂	VI
酸化 SiO膜	Si-O	CF ₄	SiF ₄ , CO ₂ , CO	VII

低-k膜のCF₄ベースのエッチングは、化学構造を構成するSi及びCを上記IからVIに示される解離ガスに分解することによって実行される。主にSiを含む低-k膜において、Siはエッチングガス内に存在するFのためにSiF₄等のようなガスに変化することによって分解し、膜内に含まれるCは膜内に存在するOとの結合の結果CO等のようなガスに変化することによって分解する。同時に、Cから成る化学構造がFによってCF₄等のようなガスに変化する間、レジストがある程度エッチングされる。従来使用される酸化膜エッチングの場合には、反応Iに比べ反応VIIがより速く進行し、高いエッチング選択性が達成される。低-k膜エッチングの場合には、反応Iに比べ反応IIIは十分速く進行する。しかし、反応Vは反応Iと同じにゆっくり進行するため、酸化膜エッチングの場合に達成された高いエッチング選択性は達成され得ない。しかし、反応Vは膜中に含まれる酸素によって起こるため、低-k膜エッチングは促進される。膜のC原子濃度が20%若しくはそれ以下であるとき、選択エッチングが有効に成し遂げられる。

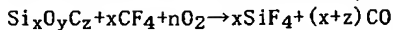
【0020】また、膜のC原子濃度が低いとき、以下に説明されるようにエッチング選択性だけでなくエッチング性能も改善される。厳密な技術的観点から、エッチング反応に対するプラズマ状態を考慮する必要がある。しかし、上記反応モデルは非常に複雑であるため、ここでは単純な反応の化学量論的モデルが考慮される。膜構造は正確な分析用の方法として広く使用されるXPSを使って分析される。この方法によってHは分析されず、またHはそれ自身ガスに分解する。したがって、H以外の元素の反応が以下で議論される。

【0021】もし酸素が添加されなければ、レジストに覆われていないSiOCH低-k膜のエッチング反応式は次のようになる。

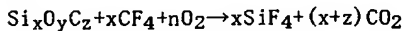


膜中に含まれるOの比率が小さい場合、Cはエッチングを停止させるように十分に気化せずに蓄積するという現象が起きる。このため、少量の酸素をエッチングガスに加えることによって膜中に含まれる炭素をCO若しくはCO₂に気化させることでエッチング速度をスピードアップする

実験が為される。反応式は次のようになる。



上記反応式を実行するために、化学量論的に $n = (x+z-y)/2$ の酸素 O_2 を添加する必要がある。変形的に、Cが CO_2 に気化するモデルの場合には化学反応式は次のようになる。



上記反応式を実行するために、 $n = x+z-y/2$ の酸素 O_2 を添加する必要がある。しかし、添加ガスに酸化剤を添加することなく低誘電率膜として形成された $k < 3.1$ の SiOCH 低- k 膜は、20%以上のCを含む。先の技術J-039（比較実験内の膜形成例）を使って形成された低- k 膜の組成は $\text{Si}:\text{C}:\text{O} = 33:22:45$ (%)である。この場合、 $x=0.33$ 、 $y=0.45$ 及び $z=0.22$ である。CがCOに分解するところのモデルにおいて $n=0.1$ であり、Cが CO_2 に分解するところのモデルにおいて $n=0.325$ である。言い換えれば、 $\text{CF}_4:0.33\text{mol}$ のFガスへほぼ 0.1mol から 0.33mol の酸素 O_2 を添加する必要があることが理解できる。

【0022】 滞留時間及びガス流量

反応ガスの滞留時間は、反応チャンバの容量、反応に適応される圧力及び反応ガスの総流量に基づいて決定される。反応圧力は通常 $1 \sim 10\text{Torr}$ の範囲であるが、安定なプラズマを維持するために好適には $3 \sim 7\text{Torr}$ である。この反応圧力は反応ガスの滞留時間を延ばすために比較的高い。反応ガスの総流量は生成膜の誘電率を減少させるのに重要である。添加ガスに対する材料ガスの比率を制御する必要はない。一般に、滞留時間が長いほど誘電率は低くなる。膜形成に必要な材料ガス流量は所望の成長速度及び膜が形成される基板の面積に依存する。例えば、基板（半径 $r=100\text{mm}$ ）上に $300\text{nm}/\text{min}$ の成長速度で膜を形成するために、少なくとも 50sccm の材料ガスが反応ガス中に含まれるべきであると予期される。それは基板の表面積 (m^2) あたりほぼ $1.6 \times 10^2\text{sccm}$ である。総流量は滞留時間 (R_t) によって定義される。 R_t が以下で説明されるように定義されるとき、 R_t の好適範囲は $100\text{msec} \leq R_t$ 、より好適には $165\text{msec} \leq R_t$ 、さらに好適には $200\text{msec} \leq R_t \leq 5\text{sec}$ である。従来のプラズマTEOSにおいて、概して R_t は $10 \sim 30\text{msec}$ の範囲である。

$$R_t[\text{s}] = 9.42 \times 10^7 (\text{Pr} \cdot \text{Ts} / \text{Ps} \cdot \text{Tr}) r_w^2 d / F$$

ここで、

Pr: 反応チャンバ圧力 (Pa)

Ps: 標準大気圧 (Pa)

Tr: 反応ガスの平均温度 (K)

Ts: 標準温度 (K)

r_w : シリコン基板の半径 (m)

d: シリコン基板と上部電極との距離 (m)

F: 反応ガスの総流量 (sccm)

上記において、滞留時間とはガス分子が反応チャンバ内に留まる平均時間間隔を意味する。滞留時間 R_t は $R_t = \alpha V / S$ で計算され、ここで V はチャンバの容量 (cc)、 S は反応

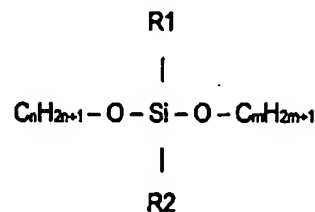
ガスの体積 (cc/s) 及び α は反応チャンバの形状及びガスの給気口と排気口との間の位置関係によって決定される係数である。反応チャンバ内の反応空間は基板表面積 (πr^2) 及び上部電極と下部電極との間の空間によって定義される。反応空間を通過するガス流量を考慮すると、 α は $1/2$ と推定できる。上記式において、 α は $1/2$ である。

【0023】 材料ガス及び添加ガス

本発明において、一般式 $\text{Si}_\alpha\text{O}_\beta\text{C}_x\text{H}_y$ (α 、 β 、 x 及び y は整数) として表されるシリコン系炭化水素化合物は好適には化学式 $\text{Si}_\alpha\text{O}_{\alpha-1}\text{R}_2\alpha-\beta+2(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_\beta$ (ここで α は $1 \sim 3$ の整数、 β は 2 、 n は $1 \sim 3$ の整数及び R は Si に結合する C_{1-6} 炭化水素である) を有する化合物である。すなわち、好適な化合物は少なくともひとつの $\text{Si}-\text{O}$ 結合、2つの $\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 結合及びシリコンに結合された2つの炭化水素ラジカルを有する。上記の実施例において、シリコン系炭化水素内に存在するアルコキシは1から3個の炭素原子を有する。他の実施例において、シリコン系炭化水素化合物中に存在する炭化水素は1から6個の炭素原子 ($n=1 \sim 6$) を有する。他の実施例において、シリコン系炭化水素化合物は1から3個のシリコン原子を有する。さらに他の実施例において、シリコン系炭化水素化合物は1から2個のシリコン原子 ($\alpha=1$ または 2) を有する。より特定の、シリコン系炭化水素は以下の化学式2で表される化合物の少なくとも1つのガス種を含む。

【0024】

【化2】

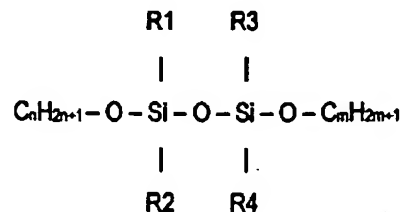


ここで、 R_1 及び R_2 は CH_3 、 C_2H_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 及び C_6H_5 のひとつであり、 m 及び n はあらゆる整数である。

【0025】 上記されたそれらのガス種以外で、シリコン系炭化水素化合物は以下の化学式3で表される化合物の少なくともひとつのガス種を含む。

【0026】

【化3】



ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は CH_3 、 C_2H_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 及び C_6H_5 のひとつであり、 m 及び n はあらゆる整数である。

【0027】 また、シリコン系炭化水素化合物はこれら

の化合物及び混合物のあらゆる組み合わせであることに注意すべきである。

【0028】本発明の他の態様にしたがって、絶縁膜が基板上に形成され及び該膜は化学式2によって表されるシリコン系炭化水素化合物を含む材料ガスを使ってプラズマCVD装置内でプラズマエネルギーによって重合される。

【0029】付加的に、絶縁膜は基板上に形成され及び該膜は化学式3によって表されるシリコン系炭化水素化合物を含む材料ガスを使ってプラズマCVD装置内でプラズマエネルギーによって重合される。

【0030】本発明のさらなる態様にしたがって、絶縁膜を形成するための材料は基板付近に気相中で供給され、化学反応によって基板上に絶縁膜を形成するべくプラズマCVD装置内で処理され、また当該材料は化学式2によって表される。

【0031】付加的に、絶縁膜を形成するための材料は基板付近に気相中で供給され、化学反応によって基板上に絶縁膜を形成するべくプラズマCVD装置内で処理され、また当該材料は化学式3によって表される。

【0032】本発明で使用可能な添加ガスは例えばアルゴンガス及びヘリウムガスである。実施例において、主にアルゴンはプラズマを安定させるために使用され、一方ヘリウムはプラズマの均一性及び絶縁膜の厚さの均一性を改善するために使用される。

【0033】上述した方法において、直接気化の最初の工程は流量の制御された液体材料が予熱された気化装置で即座に気化されるという方法である。この直接気化方式は指定量の材料ガスを得るためにアルゴンのようなキャリアガスを必要としない。この点はバブリング方式と大きく異なる。したがって、もはや大量のアルゴンガス若しくはヘリウムガスが必要でなくなり、これが反応ガスの総ガス流量を減少させかつ材料ガスがプラズマ中に滞在する時間を延長させる。結果として、十分な重合反応が気相中で生じ、その結果線状重合体が形成され、多孔質構造を有する膜が得られる。

【0034】図1において、ガス給気ポート14を通じて供給された不活性ガスは、シリコン系炭化水素化合物である液体反応材料18をライン13を通じて制御バルブ8へ押し出す。制御バルブ8は液体反応材料18の流量を流量制御器7によって制御し、その結果それは所定の体積を超えることはない。減少したシリコン系炭化水素化合物18は気化装置17へ行き、上述した直接気化方式で気化される。アルゴン及びヘリウムは給気ポート15及び16を通じてそれぞれ供給され、バルブ8はこれらのガスの流量を制御する。材料ガス及び添加ガスの混合物である反応ガスはその後プラズマCVD装置1のガス導入口5へ供給される。いずれも排気済みの反応チャンバ6内に配置されたガス拡散板10と半導体基板4の間の空間は、好適には13.4MHz及び430kHzの高周波RF電圧で荷電され、該空間は

プラズマ場として機能する。サセプタ3は半導体基板4をヒータ2で連続的に加熱し、好適には350~450℃の所定の温度に基板4を維持する。ガス拡散板10の細孔を通じて供給された反応ガスは、所定の時間中半導体基板4の表面近傍のプラズマ場内に残る。

【0035】もし滞留時間が短いと線状重合体が十分に成長せず、その結果基板上に蒸着される膜は多孔質構造を形成しない。滞留時間は反応ガスの流量に反比例するため、反応ガスの流量の減少が滞留時間を延長させる。

【0036】添加ガスの流量を減少することによって反応ガスの総流量を極端に減少することができる。結果として、反応ガスの滞留時間は延長され、その結果線状重合体が十分に成長し、続いて多孔質構造を有する絶縁膜が形成される。

【0037】気相中での反応を調節するために、少量の不活性ガス、酸化剤若しくは還元剤を反応チャンバへ添加することは有効である。ヘリウム(He)及びアルゴン(Ar)は不活性ガスであり、24.56eV及び15.76eVの異なるイオン化エネルギーをそれぞれ有する。したがって、He若しくはArのいずれかまたは両方を所定の量で組み合わせることで添加することにより、気相中の材料ガスの反応は制御される。反応ガスの分子は気相中で重合化を経てオリゴマーを形成する。オリゴマーは1:1のO:Si比を有すると予期される。しかし、オリゴマーが基板上に膜を形成する際、オリゴマーはさらに重合化を経てより高い酸素比率を生じさせる。該比率は誘電率若しくは基板上に形成される膜の他の性質に依存して変化する(例えば、以下の例5において、比率は3:2であった)。

【0038】材料ガスから引き出され膜中に取り込まれない残りの酸素は材料化合物から分離されプラズマ中を浮遊する。材料ガス中のSi:Oの比率は化合物に依存して変化する。例えば、上記化学式2及び3において、O:Siの比率はそれぞれ2:1及び1:1である。もし高比率のO:Si(例えば、2/1若しくはそれ以上)を有する材料ガスが使用されれば、プラズマ中を浮遊する酸素の量は増加する。酸素量が増加すると、Siに直接結合し膜を形成するのに必要な有機基が酸化され、結果として膜の劣化が起きやすくなる。上記において、H₂及びCH₄のような還元剤を反応チャンバへ添加することによって、プラズマ中の酸素分圧が減少し、それによって有機基の上記酸化が防止される。対照的に、O:Si比率が低い(例えば、2/1若しくはそれ以下)場合、N₂O及びO₂のような酸化剤を添加することによって膜を形成するための酸素を供給する必要がある。還元剤若しくは酸化剤の適当な量は形成膜の組成がFT-IR若しくはXPSによって分析されるところの予備実験に基づいて予め評価され、その誘電率も分析される。したがって、適当なタイプのHe、Arのような添加ガス、還元剤及び酸化剤を選択することによって、及び添加されるべき各ガスの量を制御することによって、50 所望の品質を有する膜が製造される。

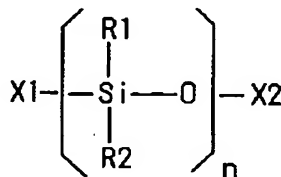
【0039】材料ガスの流量以下の範囲に酸化剤の流量を制御することによって、膜中の酸素濃度は酸化膜構造を形成することなく増加し、驚くほど誘電率は低くなり、さらに成長速度は非常に増加する。上記効果は、(i)反応ガスの流量が減少され、(ii)材料ガスが2つのアルコキシル基を有し、及び(iii)酸化ガスが添加ガスに添加される、場合に顕著に現れる。生成されたシロキサン重合体膜は3.1若しくはそれ以下の誘電率を有し、20%若しくはそれ以下のC原子濃度を有する-SiR₂O-繰り返し構造単位を有する（すなわち、化合物は炭化水素と酸素との間の結合で主に若しくは選択的に分解される）。

【0040】重合体構造この方法において、材料ガスは、少なくともひとつのSi-O結合、多くとも2つのO-C_nH_{2n+1}結合及びシリコンに結合した少なくとも2つの炭化水素ラジカルを含むシリコン系炭化水素化合物である。また、この材料ガスは直接気化法によって気化される。当該方法は低誘電率、高い耐熱性及び高い耐湿性を有する絶縁膜を生成する。

【0041】より特定的には、直接気化法によって気化された材料ガスは十分に長時間の間プラズマ中に滞在することができる。結果として、線状重合体が形成され、その結果基本構造（化学式4）（ここで、nは2若しくはそれ以上の値）を有する線状重合体が気相中で形成される。その後、重合体は半導体基板上に堆積され、多孔質構造を有する絶縁膜を形成する。

【0042】

【化4】



ここでX1及びX2はO_nC_mH_pであり、nは0若しくは1、m及びpはゼロを含む整数である。

【0043】本発明の絶縁膜は、その基本構造が高い結合エネルギーを有するSi-O結合を有するため、比較的高い安定性を有する。また、その誘電率はそれが多孔質構造を有するため低い。さらに、基本構造(-Si-O-)_nは両側に疎水性を有する炭化水素ラジカルで終端したダングリングボンドを有し、この特性が耐湿性を与える。さらに、一般に炭化水素ラジカルとシリコンの結合は安定である。例えば、メチルラジカルを有する結合Si-CH₃及びベンゼンを有する結合Si-C₆H₅の両方は、500℃若しくはそれ以上の分解温度を有する。上記半導体製造は450℃以上の温度での熱安定性が必要であるため、膜のその特性は半導体製造にとって有利である。実施例において、プラズマ重合用の温度はほぼθ±50℃であり、ここでθは膜に必要な耐熱温度である。

【0044】特に、実施例において、上述された方法で半導体基板上に形成されたシロキサン重合体膜は、3.1若しくはそれ以下の誘電率を有し、-SiR₂O-繰り返し構造単位を有し、さらに化学式Si_αO_{α-1}R_{2α-β+2}(OC_nH_{2n+1})_β（ここでαは1~3の整数、βは2、nは1~3の整数及びRはSiに結合するC₁₋₆炭化水素である）を有するシリコン系炭化水素からプラズマ重合反応によって形成される20%若しくはそれ以下のC原子濃度を有する。他の実施例において、シロキサン重合体膜は2.7の誘電率を有する。さらに他の実施例において、シロキサン重合体膜は繰り返し構造単位中にC₁炭化水素であるRを有する。

【0045】本発明のさらなる態様、特徴及び利点は以下に示す好適実施例の詳細な説明によって明らかとなる。

【0046】実施例構造の概要

図1は本発明で使用可能なプラズマCVD装置を略示したものである。装置は反応ガス供給装置12及びプラズマCVD装置1から成る。反応ガス供給装置12は、いくつかのライン13とライン13上に配置された制御バルブ8及びガス給気ポート14、15、16から成る。各制御バルブ8には流量制御器7が接続され材料ガスを所定の流量に制御する。液体反応材料18を収容する容器には液体を直接気化する気化装置17が接続されている。プラズマCVD装置1は反応チャンバ6、ガス導入口5、サセプタ3及びヒータ2を含む。円形のガス拡散板10はガス導入口のすぐ下に配置されている。円形のガス拡散板10の底面には多数の細孔が設けられ、そこから半導体基板4に向かって反応ガスが噴射される。反応チャンバ6の底部には排気口11が設けられている。該排気口11は外部の真空ポンプ（図示せず）と接続されることによって反応チャンバ6内部は真空排気される。サセプタ3はガス拡散板10に平行に対向して配置される。サセプタ3はヒータ2を通じてその表面上に載置された半導体基板4を加熱保持する。ガス導入口5は反応チャンバ6と電気的に絶縁され、外部の高周波電源9に接続されている。ここでサセプタ3が高周波電源9に接続されてもよい。こうしてガス拡散板10とサセプタ3は高周波電極として機能し、半導体基板4の表面近傍にプラズマ反応領域を生成する。

【0047】本発明に係るプラズマCVD装置を使って半導体基板上に絶縁膜を形成するための方法は、一般式Si_αO_βC_xH_y（式中、α、β、x、yは整数）で表されるシリコン系炭化水素化合物を直接気化方式によって気化させ、プラズマCVD装置の反応チャンバに導入する工程と、実質的に流量の減少した添加ガスを反応チャンバ内に導入する工程と、材料ガスであるシリコン系炭化水素化合物ガス及び添加ガスの混合ガスを反応ガスとして、プラズマ重合反応によって半導体基板上に絶縁膜を形成する工程と、から成る。添加ガスの流量を減少させることで、反応ガスの総流量が実質的に減少することを特徴

とする。この特徴は以下でより詳細に説明される。

【0048】他の技術

酸化膜が O_2 及び N_2O のような酸化ガスを有機シリコン $SiR_x(OR)_y$ （ここで、 R は C_nH_m 、 x 、 y はランダム数）に添加することによって通常のプラズマCVD法を使って形成される例が存在する。しかし、このとき形成される膜は約4の誘電率を有する酸化膜であり次世代の低誘電率膜としては使用できない。

【0049】さらに、 $SiH(CH_3)_3 \sim N_2O$ 等のような酸化ガスを使って2.7の誘電率を有する低誘電率膜を形成する例が報告された。この場合形成される膜は20%若しくはそれ以上の高い C 濃度を有する $SiCOH$ 膜である。

【0050】

【実施例】装置構成

図2は平行平板タイプのCVD装置を図示したものである。一対の電気的に導体の平板電極が互に対向しかつ平行に反応チャンバ内に配置され、一方に27MHzのRF電力を印加しもう一方を接地することによってこれら一対の電極間にプラズマが励起される。温度調整機構が下部ステージ側に取り付けられ、温度はほぼ $400^\circ C$ ($752^\circ F$)に維持される。DM-DMOS（ジメチルジメトキシシラン） $Si(CH_3)_2(OCH_3)_2$ 及び He 及び Ar のような不活性ガス並びに付加的に O_2 及び N_2O 等のような酸化ガスが混合され、反応ガスとして使用される。各ガスは供給装置21から23及び流量調整器24から26によって付与の流量に調整され、これらは混合されて反応ガスとして上部電極の頂部の入口27に導入される。ほぼ $\phi 0.5mm$ の500～10,000個の細孔（本発明を実行するためのモードにおいて3,000個の細孔が形成されている）が上部電極に形成され、導入された反応ガスはこれらの細孔を通じて反応チャンバ内に流れ込む。反応空間は真空ポンプによって排気され、ほぼ600Paの所定の一定圧力に維持される。

表 1

	材料ガスの流量 (sccm)	He (sccm)	O ₂ (sccm)	反応ガスの総流量 (sccm)	Rt (msec)
実施例1	100	30	70	200	172
比較例	100	30	0	130	285

実験結果

実施例1

材料ガスとして140sccmのDM-DMOS並びに添加ガスとして70sccmの O_2 及び30sccmの He が混合され反応ガスとして反応チャンバ内に導入された。反応チャンバ内の圧力は随時真空ポンプによって排気され、650Paに維持された。1500Wで27MHzのRF電力が上部電極に印加された。下部ステージの温度は $400^\circ C$ ($752^\circ F$)の一定温度に調整された。これらの条件下で、膜は500nm/minの速度で形成され、1MHzの電圧を形成された膜に印加することによ

【0051】膜形成反応

材料ガスとしてDM-DMOSを使用した長時間滞留プラズマCVDにより、以下の条件のもとで膜が形成された。酸素が材料ガスであるDM-DMOSの流量に等しいか若しくはそれ以下の流量で反応ガスに添加された。

RF電力：1500W（27MHzの周波数を使用）（好適には500～2000W）

基板温度： $400^\circ C$ （好適には300～ $600^\circ C$ ）

反応圧力：650Pa（好適には400～1000Pa）

滞留時間(Rt)は以下の式で定義される。

$$Rt[s] = 9.42 \times 10^7 (Pr \cdot Ts / Ps \cdot Tr) r_w^2 d / F$$

この式中、各略語は以下のパラメータを示す。

Pr: 反応チャンバ圧力 (Pa)

Ps: 標準大気圧 (Pa)

Tr: 反応ガスの平均温度 (K)

Ts: 標準温度 (K)

r_w : シリコン基板の半径 (m)

d: シリコン基板と上部電極との距離 (m)

F: 反応ガスの総流量 (sccm)

個々のパラメータは以下の値に固定した。流量と誘電率との間の関係を見出すために流量のみを変化させた。

$$Pr = 6.50 \times 10^2 \text{ (Pa)}$$

$$Ps = 1.01 \times 10^5 \text{ (Pa)}$$

$$Tr = 273 + 400 = 673 \text{ (K)}$$

$$Ts = 273 \text{ (K)}$$

$$r_w = 0.1 \text{ (m)}$$

$$d = 0.014 \text{ (m)}$$

表1は比較例及び本発明の実施例の実験結果をまとめたものである。

【0052】

【表2】

り測定された誘電率は2.70であった。XPSによって測定された膜構造は $Si:C:O=33:22:45(\%)$ であった。

【0053】上記実験結果は以下の表に要約されている。

【0054】

【表3】

15
表 2

	実施例 1	比較例
成長速度 (nm/min)	1500	500
k	2.45	2.70
SiC:O (at%)	31:16:53	33:22:45

【0055】

【発明の効果】本発明はプラズマCVD法を使って低誘電率膜の形成を可能にする。高集積半導体素子に対して絶縁膜としてこの低誘電率膜を使用することにより、配線間容量によって生じる遅延は軽減され、半導体素子の動作速度が実質的に増加する。例えば、以下の表に示されるように、デバイスノードのサイズが減少するに従い、デバイスに使用される層間絶縁膜に対してより低い誘電率（低-k）が要求される。

【0056】

デバイスノード k

0.13 μm 約3.5若しくはそれ以下

0.10 μm 約2.7若しくはそれ以下

0.07 μm 約2.2若しくはそれ以下

ほぼ2.7の誘電率を有する低-k膜に対して、CVD法及びコーティング法のような多くの膜形成方法が提案され、近年高品質の低-k膜を形成することが可能となった。0.10～0.13 μm のデバイスノードを有する大量生産デバイスに当該方法を応用する試みが始まっている。次世代の高速デバイスに対して、現在ほぼk=2.5若しくはそれ以下の誘電率を有するより低い低-k膜が要求されている。本発明は産業界で要求される高品質膜を与えるものであ

る。

【0057】発明の思想から離れることなくさまざまな修正が可能であることは当業者の知るところである。したがって、本発明の形式は例証に過ぎず、本発明の態様を制限するものではないことが理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

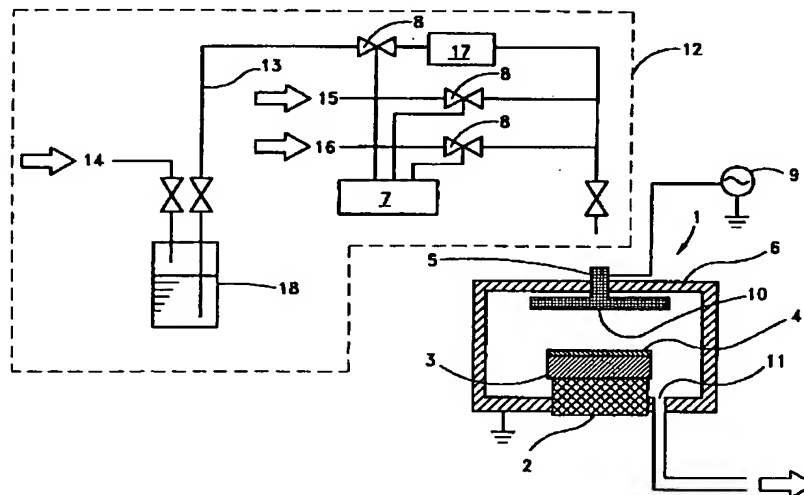
【図1】図1は、絶縁膜の製造に使用するプラズマCVD装置を略示したものである。

【図2】図2は、実験で使用されたプラズマCVD装置を略示したものである。

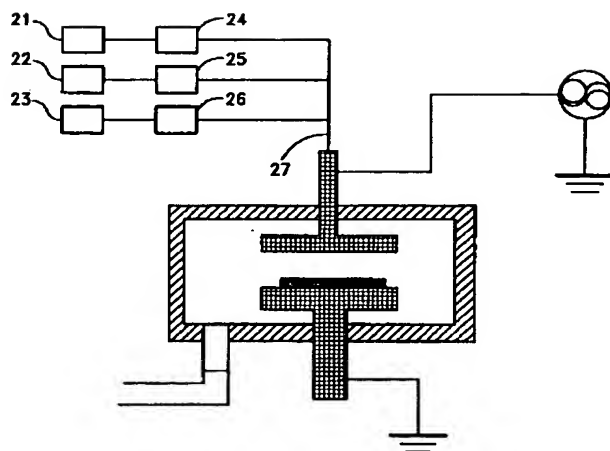
【符号の説明】

- | | |
|----|-----------|
| 1 | プラズマCVD装置 |
| 2 | ヒータ |
| 3 | サセプタ |
| 4 | 半導体基板 |
| 5 | ガス導入口 |
| 6 | 反応チャンバ |
| 7 | 流量制御装置 |
| 8 | 制御バルブ |
| 9 | 高周波電源 |
| 10 | ガス拡散板 |
| 11 | 排気口 |
| 12 | 反応ガス供給装置 |
| 13 | ライン |
| 14 | ガス給気ポート |
| 15 | ガス給気ポート |
| 16 | ガス給気ポート |
| 17 | 気化装置 |
| 18 | 液体反応材料 |

【図1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 森貞 佳紀

東京都多摩市永山6丁目23番1 日本エ
ー・エス・エム株式会社内

Fターム(参考) 5F033 HH11 QQ09 QQ11 RR01 RR29
SS01 SS15 WW04 XX04 XX18
XX24 XX25

(72)発明者 高橋 聡

東京都多摩市永山6丁目23番1 日本エ
ー・エス・エム株式会社内

5F058 AA08 AA10 AD01 AF02 AG04
AH01